

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

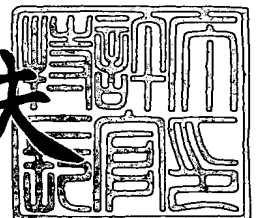
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 4 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 0 8 4 7]

出 願 人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 0 4 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155741

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/02
C08F210/02

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖2番1 三井住友ポリオレフィン株式会社内

【氏名】 井関 優樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖2番1 三井住友ポリオレフィン株式会社内

【氏名】 鈴木 靖朗

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖2番1 三井住友ポリオレフィン株式会社内

【氏名】 三野 直弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレン重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフローレート（MFR；単位はg/10分である。）が1以上100未満であり、前記MFRと190℃における溶融張力（MT；単位はcNである。）とが下記式（1）の関係を満たし、前記MFRと極限粘度（ $[\eta]$ ；単位はdl/gである。）とが下記式（2）の関係を満たし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長Aと前記MFRとが下記式（3）の関係を満たし、さらに、流動の活性化エネルギーが60kJ/mol以上であるエチレン- α -オレフィン共重合。

$$2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 20 \times \text{MFR}^{-0.59} \quad \text{式 (1)}$$

$$1.02 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR}^{-0.156} \quad \text{式 (2)}$$

$$\log A \geq -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.05 \quad \text{式 (3)}$$

【請求項2】

エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフローレート（MFR；単位はg/10分である。）が1以上100未満であり、前記MFRと190℃における溶融張力（MT；単位はcNである。）とが下記式（1）の関係を満たし、前記MFRと極限粘度（ $[\eta]$ ；単位はdl/gである。）とが下記式（2）の関係を満たし、190℃での特性緩和時間（ τ ；単位はsecである。）と前記MFRとが下記式（4）の関係を満たし、さらに、流動の活性化エネルギーが60kJ/mol以上であるエチレン- α -オレフィン共重合。

$$2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 20 \times \text{MFR}^{-0.59} \quad \text{式 (1)}$$

$$1.02 \times \text{MFR} - 0.094 < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR} - 0.156 \quad \text{式 (2)}$$

$$\tau \geq 8.1 \times \text{MFR} - 0.746 \quad \text{式 (4)}$$

【請求項 3】

スウェル比 (SR) と前記 $[\eta]$ とが下記式 (5) または式 (6) の関係を満たす請求項 1 または 2 記載のエチレン- α -オレフィン共重合体。

$[\eta] < 1.20$ の場合、

$$-0.91 \times [\eta] + 2.262 < \text{SR} < 2 \quad \text{式 (5)}$$

$[\eta] \geq 1.20$ の場合、

$$1.17 < \text{SR} < 2 \quad \text{式 (6)}$$

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、エチレン- α -オレフィン共重合体に関するものである。さらに詳細には、押出成形加工性に優れたエチレン- α -オレフィン共重合体に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

エチレン系重合体は、汎用樹脂として多くの分野に用いられており、例えば、フィルムやシートなどの押出成形品に用いられている。そして、押出成形品については、押出しトルクや溶融張力などの成形加工性、剛性や衝撃強度などの機械的性質、さらには、フィルムやシートの表面平滑性、光沢、透明性などの外観（光学的性質）に優れていることが要求されている。

【0003】

例えば、特開平 4-213309 号公報には、溶融張力に優れかつ組成分布の狭いエチレン系共重合体として、エチレンから導かれる構成単位および炭素数 3～20 の α -オレフィンから導かれる構成単位からなるエチレン共重合体であって、密度が $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ であり、MFR が $0.001 \sim 50 \text{ g/10 分}$ であり、溶融張力と MFR とが特定の関係を満たし、DSC により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度と密度とが特定の関係を満たすエチ

レン系共重合体が記載されている。

【0004】

上記の特開平4-213309号公報等に記載されているエチレン系共重合体は、高い溶融張力を有するものの、押出成形時の負荷も考慮した押出成形加工性については、必ずしも要求を満足するものとは言えないことがあり、エチレン系共重合体の押出成形加工性バランスについて、さらなる改良が望まれていた。

【0005】

【特許文献1】

特開平4-213309号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、押出成形加工性に優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記のとおりの実情において、検討の結果、本発明が上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合体であって、メルトフローレート（MFR；単位はg/10分である。）が1以上100未満であり、前記MFRと190℃における溶融張力（MT；単位はcNである。）とが下記式（1）の関係を満たし、前記MFRと極限粘度（ $[\eta]$ ；単位はdl/gである。）とが下記式（2）の関係を満たし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長Aと前記MFRとが下記式（3）の関係を満たし、さらに、流動の活性化エネルギーが60kJ/mol以上であるエチレン- α -オレフィン共重合に係るものである。

$$2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 20 \times \text{MFR}^{-0.59} \quad \text{式 (1)}$$

$$1.02 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR}^{-0.156} \quad \text{式 (2)}$$

$$\log A \geq -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.05 \quad \text{式 (3)}$$

【0008】

また、本発明は、

エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフローレート (MFR; 単位は g/10分である。) が1以上100未満であり、前記MFRと190℃における溶融張力 (MT; 単位は cNである。) とが下記式 (1) の関係を満たし、前記MFRと極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dl/gである。) とが下記式 (2) の関係を満たし、190℃での特性緩和時間 (τ ; 単位は secである。) と前記MFRとが下記式 (4) の関係を満たし、さらに、流動の活性化エネルギーが60 kJ/mol以上であるエチレン- α -オレフィン共重合に係るものである。

$$2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 20 \times \text{MFR}^{-0.59} \quad \text{式 (1)}$$

$$1.02 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR}^{-0.156} \quad \text{式 (2)}$$

$$\tau \geq 8.1 \times \text{MFR}^{-0.746} \quad \text{式 (4)}$$

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合は、エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合である。

【0010】

エチレンから誘導される構成単位とは、単量体であるエチレンから誘導され、エチレン- α -オレフィン共重合体に含有される単位である。炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位とは、単量体である炭素数4～20の α -オレフィンから誘導され、エチレン- α -オレフィン共重合体に含有される単位である。炭素数4～20の α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が挙げら

れる。より好ましくは、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンである。

【0011】

上記の炭素数4～20の α -オレフィンの少なくとも2種類を併用してもよく、例えば、1-ブテンと4-メチル-1-ペンテン、1-ブテンと1-ヘキセン、1-ブテンと1-オクテン、1-ブテンと1-デセン等の併用が挙げられる。より好ましくは、1-ブテンと4-メチル-1-ペンテンの併用、1-ブテンと1-ヘキセンの併用である。

【0012】

エチレンから誘導される構成単位の含有量は、エチレン- α -オレフィン共重合体の全重量（100重量%）に対して、50～99重量%である。炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有量は、エチレン- α -オレフィン共重合体の全重量（100重量%）に対して、1～50重量%である。

【0013】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合は、上記のエチレンから誘導される構成単位および炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位以外の他の単量体から誘導される構成単位を含有していても良い。他の単量体としては、例えば、共役ジエン（例えばブタジエンやイソプレン）、非共役ジエン（例えば1,4-ペンタジエン）、アクリル酸、アクリル酸エステル（例えばアクリル酸メチルやアクリル酸エチル）、メタクリル酸、メタクリル酸エステル（例えばメタクリル酸メチルやメタクリル酸エチル）、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0014】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体として好ましくは、エチレンと炭素数5～10の α -オレフィンとの共重合体、あるいはエチレンと1-ブテンと炭素数5～10の α -オレフィンとの共重合体であり、さらに好ましくは、エチレンと炭素数6～10の α -オレフィンとの共重合体、あるいはエチレンと1-ブテンと炭素数6～10の α -オレフィンとの共重合体である。

【0015】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレート（MFR；単位はg/10分である。）は、1以上100以下であり、好ましくは1以上3

0以下であり、より好ましくは1.2以上15以下であり、さらに好ましくは1.5以上8以下である。

【0016】

本発明におけるメルトフローレート（MFR；単位はg／10分である。）は、JIS K7210-1995に規定された方法に従い、190℃において、荷重21.18N（2.16Kg）で測定した値である。なお、上記のメルトフローレート（MFR）の測定には、予め酸化防止剤を1000ppm配合した重合体を用いる。

【0017】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、メルトフローレート（MFR；単位はg／10分である。）と190℃における溶融張力（MT；単位はcNである。）とが下記式（1）の関係を満たすものである。

$$2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 20 \times \text{MFR}^{-0.59} \quad \text{式 (1)}$$

【0018】

一般的に、エチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレート（MFR）と溶融張力の間には関係があること、例えば、MFRが増大するにつれて、溶融張力が低下することが知られている。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられ、そのような長鎖分岐のようなポリマー構造を有するために、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の溶融張力は、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体の溶融張力よりも高く、適切な範囲になると考えられる。

【0019】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、上記式（1）の関係を満たすために、押出成形加工性に優れる。溶融張力が低すぎて、式（1）において、 $2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT}$ の関係を満たさない場合、押出成形加工性が悪化することがあり、溶融張力が高すぎて、式（1）において、 $\text{MT} < 20 \times \text{MFR}^{-0.59}$ の関係を満たさない場合、高速での引取り加工が困難となることがある。

【0020】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たすメルトフローレート (MFR) と溶融張力 (MT) の関係として、式 (1) の関係より好ましくは、

$$2.2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 15 \times \text{MFR}^{-0.59}$$

であり、さらに好ましくは、

$$2.5 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 10 \times \text{MFR}^{-0.59}$$

である。

【0021】

上記の式 (1) における溶融張力 (MT; 単位は cN である。) は、東洋精機製作所等から販売されているメルトテンションテスターを用いて、190℃、押出速度 5.5 mm/分のピストンで、直径 2.09 mm ϕ 、長さ 8 mm のオリフィスから溶融樹脂ストランドを押し出し、前記ストランドを直径 50 mm のローラーを用いて毎分 40 rpm/分づつ回転速度を上昇させながら巻き取ったときに、前記ストランドが切れる直前の張力値である。

【0022】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dl/g である。) と前記 MFR とが下記式 (2) の関係を満たすものである。

$$1.02 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR}^{-0.156} \quad \text{式 (2)}$$

【0023】

一般的に、エチレン- α -オレフィン共重合体の MFR と極限粘度の間には関係があること、例えば、MFR が増大するにつれて、極限粘度が低下することが知られている。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられ、そのような長鎖分岐のようなポリマー構造を有するために、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の極限粘度は、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体の極限粘度よりも低く、適切な範囲になると考えられる。

【0024】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、上記式 (2) の関係を満たすために、押出しトルクが低く、押出成形加工性に優れる。極限粘度 ($[\eta]$) が

低すぎて、式 (2) において、 $1.02 \times \text{MFR} - 0.094 < [\eta]$ の関係を満足しない場合、衝撃強度が低下することがあり、極限粘度 ($[\eta]$) が高すぎて、式 (2) において、 $[\eta] < 1.50 \times \text{MFR} - 0.156$ の関係を満足しない場合、押出しトルクが高く、押出成形加工性が劣ることがある。

【0025】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たすメルトフローレート (MFR) と極限粘度 ($[\eta]$) の関係として、式 (2) の関係より好ましくは、

$$1.05 \times \text{MFR} - 0.094 < [\eta] < 1.47 \times \text{MFR} - 0.156$$

であり、さらに好ましくは、

$$1.08 \times \text{MFR} - 0.094 < [\eta] < 1.42 \times \text{MFR} - 0.156$$

である。

【0026】

上記の式 (2) における極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dl/g である。) は、熱劣化防止剤としてブチルヒドロキシトルエン (BHT) を 5 重量% 含むテトラリン 100 ml に、エチレン- α -オレフィン共重合体 100 mg を 135℃ で溶解してサンプル溶液を調製し、ウベローデ型粘度計を用いて前記サンプル溶液とブランク溶液の降下時間から算出される 135℃ での相対粘度 (η_{rel}) を求めた後、下式より算出されるものである。なお、ブランク溶液とは、熱劣化防止剤として BHT を 5 重量% のみを含むテトラリンである。

$$[\eta] = 23.3 \times \log (\eta_{\text{rel}})$$

【0027】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも 2 つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長 A と前記 MFR とが下記式 (3) の関係を満たすものである。

$$\log A \geq -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.05 \quad \text{式 (3)}$$

【0028】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は上記式 (3) の関係を満たすた

め、溶融張力が高く押出成形加工性に優れる。そして、押出成形加工性を改良するという観点や、フィルム等の押出成形品の外観を改良するという観点から、鎖長 A ($\log A$) は、通常、4.3 以下である。

【0029】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たすメルトフローレート (MFR) と鎖長 A ($\log A$) の関係として、式 (3) の関係より好ましくは、

$$\log A \geq -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.06$$

であり、さらに好ましくは、

$$\log A \geq -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.07$$

である。

【0030】

鎖長分布曲線は、以下の条件 (1) ~ (6) で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得ることができる。

- (1) 装置: Water 製 Waters 150C
- (2) 分離カラム: TOSOH TSK gel GMH-HT
- (3) 測定温度: 145℃
- (4) キャリア: オルトジクロロベンゼン
- (5) 流量: 1.0 mL/分
- (6) 注入量: 500 μ L

【0031】

鎖長分布曲線の分割は以下のとおりに行う。

初めに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって、鎖長 A_w の対数である $\log A_w$ (x 値) に対して重量割合 $dW/d(\log A_w)$ (y 値) がプロットされた鎖長分布曲線を実測する。プロットデータ数は、連続的な分布曲線になるよう、通常少なくとも 300 以上ある。次に、上記の x 値に対して、標準偏差 0.30 を有し、任意の平均値 (通常、ピーク位置の鎖長 A に相当する。) を有する 4 つの対数正規分布曲線 ($x-y$ 曲線) を任意の割合で足し合わせることによって、合成曲線を作成する。さらに、実測された鎖長分布曲線と合成曲線との同一 x 値に対する y 値の偏差平方和が最小値になるように、平均値と割

合を求める。偏差平方和の最小値は、各ピークの割合がすべて 0 の場合の偏差平方和に対して通常 0.5 % 以下になる。そして、偏差平方和の最小値を与える平均値と割合が得られたときに、4 つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長 A から $\log A$ が算出される。この最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピークの割合は、通常 10 % 以上である。

【0032】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、190℃での特性緩和時間 (τ ; 単位は sec である。) と前記 MFR とが下記式 (4) の関係を満たすものである。

$$\tau \geq 8.1 \times \text{MFR}^{-0.746} \quad \text{式 (4)}$$

【0033】

一般的に、エチレン- α -オレフィン共重合体の MFR と緩和時間の間には関係があること、例えば、MFR が増大するにつれて、緩和時間が低下することが知られている。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられ、そのような長鎖分岐のようなポリマー構造を有するために、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の緩和時間は、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体の緩和時間よりも長く、適切な範囲になると考えられる。

【0034】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、上記式 (4) の関係を満たすために、溶融張力が高く押出成形性に優れ、または、押出しトルクが低く押出成形性に優れ、さらに、フィルムなどの押出成形品の外観に優れる。

そして、上記の特性緩和時間 (τ) は、押出しトルクを低くして、押出成形加工性を改良するという観点や、フィルム等の押出成形品の外観を改良するという観点から、通常、20 sec 以下である。

【0035】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たすメルトフローレート (M

F R) と特性緩和時間 (τ) の関係として、式 (4) の関係より好ましくは、

$$\tau \geq 8.2 \times MFR^{-0.746}$$

であり、さらに好ましくは、

$$\tau \geq 8.4 \times MFR^{-0.746}$$

である。

【0036】

190℃での特性緩和時間 (τ) は、粘弾性測定装置として、Rheometrics社製 Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800を用いて、下記の条件 (1) ~ (4) で測定される各温度 T (K) における動的粘弾性データを、温度-時間重ね合わせ原理に基づいてシフトさせて190℃での動的粘度 (η ; 単位は Pa·secである。) の剪断速度 (ω ; 単位は rad/secである。) 依存性を示すマスターカーブを得たのちに、そのマスターカーブを下記のクロス式で近似する際に算出される数値である。

【0037】

各温度 T (K) における動的粘弾性データの測定条件

(1) ジオメトリー: パラレルプレート、直径 25 mm、プレート間隔: 1.5 ~ 2 mm

(2) ストレイン: 5 %

(3) 剪断速度: 0.1 ~ 100 rad/sec

(4) 温度: 190、170、150、130℃

また、サンプルには予めイルガノックス 1076 などの酸化防止剤を、適量 (例えば 1000 ppm 以上) 配合し、測定はすべて窒素下で実施する。

【0038】

クロスの近似式

$$\eta = \eta_0 / [1 + (\tau \times \omega)^n]$$

(η_0 および n はそれぞれ、特性緩和時間 τ と同様に、測定に用いるエチレン- α -オレフィン共重合体ごとに求められる定数である。)

また、マスターカーブの作成やクロス式近似のための計算ソフトウェアには、

Rheometrics社 Rhios V. 4. 4. 4を使用する。

【0039】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられる。そして、長鎖分岐のようなポリマー構造としては、緊密に絡み合った構造が好ましいと考えられる。そして、そのような緊密に絡み合った構造によって、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体よりも高い流動の活性化エネルギーが得られ、押出成形性がさらに向上すると考えられる。

【0040】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、前述のように、長鎖分岐のようなポリマー構造が、緊密に絡み合った構造であると考えられ、流動の活性化エネルギー (E_a 、単位は kJ/mol である。) としては、低温で熔融張力を上昇させ、十分な成形性を得るという観点から、好ましくは、 60 kJ/mol 以上であり、より好ましくは 63 kJ/mol 以上であり、さらに好ましくは 66 kJ/mol 以上である。また、高温で熔融粘度が低下させずに、十分な成形性を得るという観点や、フィルム等の押出成形品の表面が荒れ、外観が損なわれないようにするという観点から、 E_a は、好ましくは 100 kJ/mol 以下であり、より好ましくは 90 kJ/mol 以下である。

【0041】

上記の流動の活性化エネルギー (E_a) とは、粘弾性測定装置として、Rheometrics社製 Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800を用いて、下記の条件で測定される各温度 T (K) における動的粘弾性データを、温度-時間重ね合わせ原理に基づいてシフトするとき、下記のシフトファクター (a_T) のアレニウス型方程式から算出される数値であって、成形性の指標となるものである。

【0042】

シフトファクター (a_T) のアレニウス型方程式

$$\log(a_T) = E_a / R (1/T - 1/T_0)$$

(R は気体定数であり、 T_0 は基準温度 (463 K) である。)

また、計算ソフトウェアには、Rheometrics社 Rhios V.

4. 4. 4 を使用し、アレニウス型プロット $\log(a_T) - (1/T)$ において、直線近似をした時に得られる相関係数 r^2 が 0.99 以上であるときの E_a 値を、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の流動の活性化エネルギーとする。

【0043】

また、前述のように、長鎖分岐のようなポリマー構造が、緊密に絡み合った構造であると考えられる本発明の好ましいエチレン重合体としては、スウェル比 (SR) と極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dL/g) とが下記式 (5) または式 (6) の関係を満たすものである。

$[\eta] < 1.20$ の場合、

$$-0.91 \times [\eta] + 2.262 < \text{SR} < 2 \quad \text{式 (5)}$$

$[\eta] \geq 1.20$ の場合、

$$1.17 < \text{SR} < 2 \quad \text{式 (6)}$$

【0044】

一般的に、エチレン重合体の極限粘度 ($[\eta]$) とスウェル比 (SR) の間には関係があること、例えば、極限粘度が低下するにつれて、スウェル比が増大することが知られている。

本発明のエチレン重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられ、本発明の好ましいエチレン重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造として、緊密に絡み合った構造を有していると考えられる。そして、そのような緊密に絡み合った構造によって、本発明のエチレン重合体の SR は、従来のエチレン重合体よりも高く、好ましい範囲になると考えられ、本発明のエチレン重合体の $[\eta]$ と SR は、上記の式 (5) または式 (6) を満たす。

【0045】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が、上記の式 (5) または式 (6) の関係を満たす場合には、押出しトルクが低く、押出成形加工時の安定性に優れ、さらに、フィルム等の押出成形品の表面に荒れが発生することなく、外観に優れたものになる。

【0046】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たすスウェル比 (SR) と極限粘度 ($[\eta]$) の関係として、式 (5) または式 (6) の関係より、好ましくは、

$[\eta] < 1.23$ の場合、

$$-0.91 \times [\eta] + 2.289 < SR < 1.9$$

$[\eta] \geq 1.23$ の場合、

$$1.17 < SR < 1.9$$

であり、さらに好ましくは、

$[\eta] < 1.30$ の場合、

$$-0.91 \times [\eta] + 2.353 < SR < 1.8$$

$[\eta] \geq 1.30$ の場合、

$$1.17 < SR < 1.8$$

である。

【0047】

上記の式 (5) または式 (6) におけるスウェル比 (SR) は、メルトフローレート (MFR) を測定する際に、190℃において、荷重 21.18 N (2.16 Kg) でストランド状に押出した後に空气中で冷却して得た固体状のストランドについて、先端から 1~6 mm の範囲の一点における直径 D (単位は mm である。) を求め、その直径をオリフィス径 2.095 mm (D_0) で除した値 (D/D_0) である。直径 D は、3 つのストランド試料の平均値として求めた。

【0048】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の分子量分布としては、押出しトルク、押出成形加工性、押出成形加工時の発煙や流動性の観点から、好ましくは 3.5~25 であり、より好ましくは 3.5~15、さらに好ましくは 3.6~10 である。上記の分子量分布とは、前記のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布について、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) とを算出し、 M_w を M_n で除した値 (M_w/M_n) である。

【0049】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の密度は、通常、 $890\sim 970\text{ kg/m}^3$ であり、JIS K6760-1981に規定された方法に従って、測定された値である。上記の密度として、好ましくは、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体から得られるフィルムの剛性と衝撃強度のバランスを改良するという観点から、 $905\sim 940\text{ kg/m}^3$ であり、より好ましくは $907\sim 930\text{ kg/m}^3$ である。

【0050】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられ、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体よりも、高いメルトフローレート比(MFRR)を有する。

そして、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレート比(MFRR)としては、流動性の改良の観点や、押出しトルクを低くし押出成形加工性を改良するという観点から、通常、50以上であり、好ましくは60以上であり、さらに好ましくは80以上である。

【0051】

上記のメルトフローレート比(MFRR)は、JIS K7210-1995に規定された方法に従い、 190°C 、荷重 211.82 N (21.60 kg)で測定されたメルトフローレート値を、荷重 21.18 N (2.16 kg)で測定されたメルトフローレート値で除した値である。なお、上記のメルトフローレート比の測定には、予め酸化防止剤を 1000 ppm 配合した重合体を用いた。

【0052】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の融点(単位は $^\circ\text{C}$ である。)としては、密度が 927 kg/m^3 以下の場合、耐熱性の観点から、通常、少なくとも2個の融点が存在し、最高融点(T_{max})は 115°C 以上であり、好ましくは 118°C 以上である。融点が1個しか存在せず、その融点が 115°C 以下である場合でも、 118°C 以上の融解成分が存在する。

【0053】

上記の融点とは、パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計DSC-7型装置を用い、試料 $8\sim 12\text{ mg}$ をアルミパンに詰めて 150°C で2分間保持した後に

5℃/分で40℃まで降温し、40℃で2分間保持した後に5℃/分で150℃まで昇温した時に観測される融解ピーク温度をいう。その中で最も高い温度の融解ピーク位置の温度を最高融点 T_{max} とする。

【0054】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造方法は、下記のメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて、水素の条件下でエチレンと α -オレフィンとを共重合した後に、下記の方法で混練する方法である。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造に用いられるメタロセン系オレフィン重合用触媒は、助触媒担体(A)、架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体(B)および有機アルミニウム化合物(C)を接触させて得られる触媒であり、前記助触媒担体(A)はジエチル亜鉛(a)、フッ素化フェノール(b)、水(c)、およびシリカ(d)を接触させて得られる担体である。

【0055】

上記(a)、(b)、(c)各化合物の使用量は特に制限はないが、各化合物の使用量のモル比率を(a):(b):(c)=1:y:zのモル比率とすると、yおよびzが下記式(3)を満足することが好ましい。

$$|2-y-2z| \leq 1 \quad (3)$$

上記式(3)におけるyとして好ましくは0.01~1.99の数であり、より好ましくは0.10~1.80の数であり、さらに好ましくは0.20~1.50の数であり、最も好ましくは0.30~1.00の数である。

【0056】

また、(a)に対して使用する(d)の量としては、(a)と(d)との接触により得られる粒子に含まれる(a)に由来する亜鉛原子が、得られる粒子1gに含まれる亜鉛原子のモル数にして、0.1mmol以上となる量であることが好ましく、0.5~20mmolとなる量であることがより好ましいので、該範囲になるように適宜決めればよい。

【0057】

架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体(B)として、好ましくはラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ラセミーエチレンビ

ス（1-インデニル）ジルコニウムジフェノキシドである。

また、有機アルミニウム化合物（C）として、好ましくはトリイソブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムである。

【0058】

架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体（B）の使用量は、助触媒担体（A）1 g に対し、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4} \text{mol}$ である。また有機アルミニウム化合物（C）の使用量として、好ましくは、架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体（B）のジルコニウム原子モル数に対する有機アルミニウム化合物（C）のアルミニウム原子のモル数の比（Al/Zr）で表して、1～2000である。

【0059】

重合方法として、好ましくは、エチレン- α -オレフィン共重合体の粒子の形成を伴う重合方法であり、例えば、気相重合、スラリー重合、バルク重合であり、好ましくは、気相重合である。

気相重合反応装置としては、通常、流動層型反応槽を有する装置であり、好ましくは、拡大部を有する流動層型反応槽を有する装置である。反応槽内に攪拌翼が設置されていてもよい。

【0060】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造に用いられるメタロセン系オレフィン重合用触媒の各成分を反応槽に供給する方法としては、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する方法、各成分を溶媒に溶解または希釈して、溶液またはスラリー状態で供給する方法が用いられる。触媒の各成分は個別に供給してもよく、任意の成分を任意の順序にあらかじめ接触させて供給してもよい。

また、本重合を実施する前に、予備重合を実施し、予備重合された予備重合済触媒成分を本重合の触媒成分または触媒として使用することが好ましい。

【0061】

重合温度としては、通常、共重合体が溶融する温度未満であり、好ましくは0～150℃であり、より好ましくは30～100℃である。

また、共重合体の熔融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加してもよい。そして、混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよい。

【0062】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造において用いられる混練方法は、下記の連続押出造粒方法である。

方法の一つは、米国特許 5,451,106 号公報に記載されている U t r a c k i 等が開発した伸長流動混練 (E F M) ダイを備えた押出機を用いて連続的にストランドを成形し、そのストランドを連続的にカットし、ペレットとして製造する方法である。また、方法の一つは、ギアポンプを有する異方向二軸スクリューを備えた押出機を用いて連続的にストランドを成形し、そのストランドを連続的にカットし、ペレットとして製造する方法である。後者は、スクリュー部からダイまでの間に滞留部があることが好ましい。これらの混練方法によって、長鎖分岐のようなポリマー構造が、緊密に絡み合った構造を有するエチレン- α -オレフィン共重合体を製造することができる。

【0063】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の用途として、好ましくは、フィルムやシートなどの押出成形品である。

フィルムの成形方法としては、例えば、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体を熔融し、円形ダイから押出し、筒状に膨らませてフィルムを作製し、このフィルムを巻き取るインフレーションフィルム成形加工法や、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体を熔融し、直線状ダイから押出してフィルムを作製し、このフィルムを巻き取る T ダイフィルム成形加工法などが挙げられる。

【0064】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体には、必要に応じて、公知の添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー等が挙げられる。

【0065】

【発明の効果】

以上、詳述したとおり、本発明によれば、押出成形加工性と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を得ることができる。

【0066】

【実施例】

次に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

実施例中の押出成形性については、下記の方法で評価した。

【0067】

(1) フィルム加工

エチレン- α -オレフィン共重合体を試料とし、プラコー社製、30mm ϕ 、 $L/D=28$ 、フルフライトタイプスクリューの単軸押出機、50mm ϕ 、リップギャップ0.8mmのダイス、二重スリットエアリングを用い、加工温度170℃、押出量5.5kg/h、フロストラインディスタンス(FLD)200mm、ブロー比1.8の条件で製膜して厚み30 μ のフィルムを得た。

(2) 押出負荷

押出機のスクリューモーター電流値や樹脂圧力について対応する比較例と比較して評価した。電流値と樹脂圧力がともに低い場合は○、高い場合は×とした。

(3) バブル安定性

目視によって、インフレーションバブルの安定性を観測し対応する比較例と比較して評価した。安定性が極めて優れる場合は◎、優れる場合は○、やや不安定な場合は△、不安定な場合は×とした。

【0068】

実施例1

〔助触媒担体(A)の調製〕

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン1.5リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)1.35リットル(2.7mol)を入れ、5℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール0.2kg(1mol)をテトラヒドロフラン500mlに溶解させた溶液を60分間で滴下した。滴下終了後、5℃で60分攪拌し、28分間かけて45℃

まで温度を上げ、60分間攪拌を行った。その後、氷浴で20℃まで温度を下げ、水 45 g (2.5 mmol) を90分間で滴下した。その後、20℃で60分間攪拌し、24分間かけて45℃まで昇温して60分間攪拌を実施した。その後、20℃から50℃に昇温しながら、減圧にて溶媒留去を120分実施し、その後120℃にて8時間減圧乾燥実施した。その結果、固体生成物 0.43 kg を得た。

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、上記固体生成物 0.43 kg、テトラヒドロフラン3リットルを入れ、攪拌を行った。これに窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ（デビソン社製 Sylopol 948；平均粒子径=61 μm；細孔容量=1.61 ml/g；比表面積=296 m²/g）0.33 kgを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン3リットルを加え、攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。その後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、助触媒担体 (A) 0.52 kg を得た。

[予備重合触媒の調製]

予め窒素置換した内容積210リットルの攪拌機付きオートクレーブにトリイソブチルアルミニウムを濃度2.5 mmol/リットルで含んだブタン125リットルと、常温常圧の水素として20リットルを仕込んだ後、オートクレーブを40℃まで昇温した。さらにエチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で0.05 MPa分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 37.5 mmol、ラセミーエチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジフェノキシド75 mmol、続いて、上記助触媒担体 (A) 0.48 kg を投入して重合を開始した。エチレンと水素を連続で供給しながら、40℃で合計4時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、水素ガスなどをパージし、溶媒をろ過して、生成した固体を室温にて真空乾燥し、上記助触媒担体 (A) 1 g 当り32 g のエチレン重合体が予備重合された予備重合触媒成分を得た。

【0069】

[重合]

上記で得た予備重合触媒成分を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施した。重合条件は、温度85℃、全圧2MPa、ガス線速度0.28m/秒、エチレンに対する水素モル比は0.14%、エチレンに対する1-ヘキセンモル比は1.7%で、重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素を連続的に供給した。上記予備重合触媒成分とトリイソブチルアルミニウムを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量80kgを一定に維持するよう、平均重合時間3hr、24kg/hrの生産効率でエチレン・1-ヘキセン共重合パウダーを得た。

【0070】

[混練]

上記で得たエチレン・1-ヘキセン共重合パウダーに、カルシウムステアレート1000ppm、スミライザーGP（住友化学社製）1800ppmをブレンドしたものを、神戸製鋼所社製LCM100押出機を用いて、フィード速度350kg/hr、スクリー回転数450rpm、ゲート開度4.2mm、ギアポンプのサクション圧力0.2MPa、樹脂温度204~230℃条件で造粒することによりエチレン・1-ヘキセン共重合体を得た。得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体は、表1に示す物性値およびフィルム押出成形性を示した。

【0071】

実施例2

[予備重合触媒の調製]

ブタンを100リットル、水素を30リットル、エチレンを0.1MPaに変更した以外は実施例1と同様にして予備重合を実施し、上記助触媒担体(A)1g当り32gのエチレン重合体が予備重合された予備重合触媒成分を得た。

【0072】

[重合]

上記で得た予備重合触媒成分を用い、エチレンに対する水素モル比を0.21%、エチレンに対する1-ヘキセンモル比を1.6%に変更した以外は実施例1

と同様にして、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施した。

【0073】

[混練]

上記で得たエチレン-1-ヘキセン共重合パウダーにカルシウムステアレート 1000 ppm、Irganox 1076 (チバガイギー社製) 2000 ppm、P-E P Q (チバガイギー社製) 1600 ppmをブレンドしたものを、EFMダイとダイへ溶融体を送り込むためのギアポンプを付け備えた住友重工業社製同方向2軸押出機BT40-36Lを用いて、押出機設定温度200℃、フィード速度25 kg/hr、スクリー回転数150 rpm、ギアポンプ設定温度180℃、EFMダイ設定温度180℃、converging-divergingプレート間のスリット間隔0.1 mmの条件で造粒することによりエチレン-1-ヘキセン共重合体を得た。EFMダイは、出口円管半径10 mmで、converging-divergingプレート間に3つのスリットを有し、プレート間の拡大部の片面深さが10 mmであるものを用いた。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体は、表1に示す物性値およびフィルム押出成形性を示した。

【0074】

比較例1

実施例1で得たエチレン・1-ヘキセン共重合パウダーに、カルシウムステアレート 1000 ppm、スミライザーGP (住友化学社製) 1800 ppmをブレンドしたもの、田辺プラスチック(株)製、40 mm ϕ 、L/D=28、フルフライトスクリー単軸押出し機によって、150℃、スクリー回転数80 rpmの条件で造粒することにより造粒ペレットを得た。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合造粒ペレットは、表1に示す物性値およびフィルム押出成形性を示した。

表1に示したとおり、本発明のエチレン- α -オレフィン重合体は、押出成形性に優れている。

【0075】

比較例 2

実施例 2 で得たエチレン・1-ヘキセン共重合パウダーに、カルシウムステアレート 1000 ppm、スミライザー GP（住友化学社製）1800 ppm をブレンドしたもの、田辺プラスチック（株）製、40 mm ϕ 、L/D=28、フルフライトスクリュウ単軸押出し機によって、150℃、スクリュウ回転数 80 rpm の条件で造粒することにより造粒ペレットを得た。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合造粒ペレットは、表 1 に示す物性値およびフィルム押出成形性を示した。

表 1 に示したとおり、本発明のエチレン- α -オレフィン重合体は、押出成形性に優れている。

【0076】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
メルトフローレート MFR(g/10 分)	2.0	2.2	3.0	3.4
溶融張力 MT (cN)	5.4	3.2	1.7	1.6
式 (1) 左辺	1.3	1.3	1.0	1.0
式 (1) 右辺	13.3	12.6	10.4	9.7
$[\eta]$ (g/dL)	1.12	1.08	1.12	1.08
式 (2) 左辺	0.96	0.95	0.92	0.91
式 (2) 右辺	1.35	1.33	1.26	1.24
Ea (kJ/mol)	74	68	51	48
log A	4.11	4.03	4.11	4.03
式 (3) 右辺	4.03	4.02	4.01	4.01
τ (sec)	8.1	8.3	5.3	5.2
式 (4) 右辺	4.9	4.5	3.5	3.3
SR	1.55	1.54	1.31	1.33
式 (5) 右辺	1.24	1.28	1.24	1.28
密度 (kg/m ³)	917.6	921.1	917.6	921.0
Mw/Mn	3.8	5.8	3.8	5.8
メルトフローレート比 MFRR	54	52	50	47
最高融点 T _{max} (°C)	121.5	119.0	121.5	119.0
118°C以上の融解成分	有り	有り	有り	有り
押出負荷	○	○	○	○
バブル安定性	◎	◎	△	△

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 押出成形加工性に優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を提供する。

【解決手段】 エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、MFRが1以上100未満であり、MFRとMTが $2 \times \text{MFR} - 0.59 < \text{MT} < 20 \times \text{MFR} - 0.59$ の関係を満たし、MFRと $[\eta]$ が $1.02 \times \text{MFR} - 0.094 < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR} - 0.156$ の関係を満たし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長AとMFRが $\log A \geq -0.0815 \times \log(\text{MFR}) + 4.05$ の関係を満たし、さらに、流動の活性化エネルギーが60 kJ/mol以上である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中心区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社